PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-250218

(43) Date of publication of application: 22.09.1998

(51)Int.CI.

B41M 5/00

B05D 5/04

B05D 5/06

B41J 2/01

(21)Application number: 09-057302 (71)Applicant: MITSUBISHI PAPER

MILLS LTD

(22) Date of filing:

12.03.1997 (72)Inventor: KATO MAKOTO

SEKIGUCHI HIDEKI

IKEGAMI KOUSHIROU

(54) INK JET RECORDING MEDIUM FOR NON-WATER SOLUBLE INK AND ITS RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance fixability of coloring agent with gloss and high density and minuteness of a recording image by providing a gloss developing layer having solvent absorbency and incorporating polymer soluble in isoparaffin hydrocarbon.

SOLUTION: A gloss developing layer improves smoothness of a surface of a recording medium, and has an effect of developing gloss. And, polymer soluble in isoparaffin hydrocarbon has effects of making coloring agent distribution in the medium uniform, improving turbidity and minuteness of a recording image and improving fixability of the agent on the medium by capturing the agent in solvent in the ink by once dissolving it in the solvent after printing and then fixing the agent in the solvent due to loss of fluidity by drying of the solvent. Thus, to obtain the recording image having high density and minuteness, the polymer soluble in the hydrocarbon is contained in the medium of the layer of the surface side or more specifically in the gloss developing layer or a layer of the surface side from the developing layer.

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-250218

(43)公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	FΙ	_			
B41M	5/00		B41M !	5/00	I	3	
					I	${f E}$	
B 0 5 D	5/04		B05D !	5/04			
	5/06		!	5/06	(2	
B41J	2/01		B41J 3/04 101Y				
			審查請求	未請求	請求項の数10	OL	(全 12 頁)
(21)出願番号 特願平9-57302		(71)出顧人 000005980					
(00) (Litter to		W-0.0 to (1905) 0. 1110 11			低株式会社		
(22)出顧日		平成9年(1997)3月12日	(ma) Mauri de		千代田区丸の内 3 	1月4	番2号
			(72)発明者		•	·	
					千代田区丸の内3	,] 目 4	番2号二菱
			(cro) the product		式会社内		
			(72)発明者				
					千代田区丸の内 3	,] 目 4	番 2 号二菱
			(ma) the total day		式会社内		
			(72)発明者	-			
					千代田区丸の内 3 式会社内	↓丁目4	番2号三菱
			1				

(54) 【発明の名称】 非水溶性インク用インクジェット記録媒体及びその記録方法

(57) 【要約】

【課題】イソパラフィン系炭化水素などの非水系溶剤中に着色剤を溶解または分散させたインクを用いるインクジェット記録に好適であり、かつ高い光沢を有する非水溶性インク用インクジェット記録媒体を提供すること。および、精細性の高いインクジェット記録方法を提供すること。

【解決手段】支持体上に、溶剤吸収性を有する光沢発現層を設け、イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを含有させる。この記録媒体に顔料などの着色粒子を着色剤としたインクを使用してインクジェット記録を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に塗工層を設けてなる非水溶性 インク用インクジェット記録媒体であって、溶剤吸収性 を有する光沢発現層を有し、イソパラフィン系炭化水素 に可溶なポリマーが含まれることを特徴とする非水溶性 インク用インクジェット記録媒体。

【請求項2】 イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーが、光沢発現層またはそれよりも表面側の層に含まれることを特徴とする請求項1記載の非水溶性インク用インクジェット記録媒体。

【請求項3】 イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーが、有効成分の50体積%以上が該ポリマーまたはその前駆体である塗被組成物を、該ポリマーが含有せしめられる層の他の成分より後に塗工することにより含有せしめられたことを特徴とする請求項1~2記載の非水溶性インク用インクジェット記録媒体。

【請求項4】 イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーの塗工量が $0.3\sim15~{\rm g/m^2}$ であることを特徴とする請求項 $1\sim3$ 記載の非水溶性インク用インクジェット記録媒体。

【請求項5】 支持体と光沢発現層との間に、インク吸収層を設けたことを特徴とする請求項1~4記載の非水溶性インク用インクジェット記録媒体。

【請求項6】 光沢発現層が、キャスト法により形成せしめられたことを特徴とする請求項1~5記載の非水溶性インク用インクジェット記録媒体。

【請求項7】 イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーをイソパラフィン系炭化水素に40重量%濃度で溶解させたときの溶液粘度が20mPa·sであることを特徴とする請求項 $1\sim6$ 記載の非水溶性インク用インクジェット記録媒体。

【請求項8】 イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーが、アルキル基の炭素数8以上のアルキル(メタ)アクリレートを構成単位として含むことを特徴とする請求項1~7記載の非水溶性インク用インクジェット記録媒体。

【請求項9】 イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーが、イソボルニル(メタ)アクリレートを構成単位として含むことを特徴とする請求項1~8記載の非水溶性インク用インクジェット記録媒体。

【請求項10】 支持体上に、塗工層を設けてなる非水溶性インク用インクジェット記録媒体であって、光沢発現層を有し、少なくとも1層にイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーが含まれる記録媒体に、炭化水素系溶剤を分散媒とした着色粒子分散液を付与して画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録媒体およびインクジェット記録方法に関するものであ 50

2

る。より詳しくは、非水系溶剤であるイソパラフィン系 炭化水素中に着色剤を溶解または分散させたインクを用 いるインクジェット記録に好適なインクジェット記録媒 体、および記録画像の精細性の高いインクジェット記録 方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】インクジェット記録は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔させて紙などの記録媒体に付着させ、画像・文字などの記録を行なうものである。インクジェット記録には、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、現像一定着が不要などの特徴があり、文字や図形、カラー画像などの記録装置として、種々の用途において急速に普及している。

【0003】従来、インクジェット記録では、水性インク、すなわち水あるいは水と親水性溶剤の混合溶媒に、染料・顔料などの着色剤を分散あるいは溶解したインクが用いられてきた。しかし、水性インクを用いたインクジェット記録には、被記録材の印字部が、インク中の溶剤を吸収して伸長することによって発生する種々の問題がある。かかる被記録材の伸長は、支持体の機械的強度を維持している繊維間の水素結合が、水性インクの溶媒、特に水によって切断されることにより生じ、被記録材のプリンター内での搬送に悪影響を及ぼすばかりでなく、被記録材とプリントヘッドの相対的な位置関係の精度を悪化させて、得られる図面の寸法精度が低下したり、画像にムラが生じるなどの好ましくない現象を引き起こしている。

【0004】このような問題に対して、特開昭57-10660号公報、同57-10661号公報、特開平5-202324号公報、同5-331397号公報等では、イソパラフィン系炭化水素などの非水系溶剤中に着色剤を溶解または分散させたインクを用いることが提案されている。これらの提案によれば、被記録材の伸長をまったく伴わず、寸法精度が高く、また画像にムラが生じないインクジェット記録を行うことが可能である。さらに、非水系溶剤の特徴である低粘度・低表面張力によって、水性インクを用いたインクジェット記録と比較して、プリントヘッドの駆動周波数を高くすることが可能になり、非常に高速なインクジェット記録を行うことができる。

【0005】かかる非水溶性インクを用いたインクジェット記録に用いる記録媒体として、特開昭64-24785号公報等では吸油性無機顔料、有機顔料および水系接着剤からなる記録媒体が提案されており、また特開平1-255580号公報等では、シリカおよび接着剤からなる記録媒体が提案されている。これらの記録媒体は、記録面がつや消し状の外観を有する、いわゆるマットコートタイプの記録媒体であった。

【0006】いっぽう、近年のインクジェットプリンタ

一の進歩に伴い、銀塩写真に匹敵する高精細の画像を得ることが可能になってきている。これに伴い、銀塩写真のプリントに類似した質感、すなわち表面に光沢をもつインクジェット記録媒体が望まれるようになってきている。当然のことながら、このような記録媒体には、光沢を有すると同時に、記録画像の濃度が高いこと、記録画像の精細性が高い、すなわち各ドットの周囲がなめらかでありかつ輪郭が鮮明で、かつインクのはじきや流れがないこと、また画像の保存性に優れる、すなわち着色剤の定着性が高いことなどが要求される。

【0007】このような要求に対し、水性インクを使用 したインクジェット記録に対しては、特開昭63-26 5680号公報、特開平5-59694号公報等で、キ ャストコート法によって塗工層を設けたインクジェット 記録媒体が提案されており、同平6-155892号公 報等では同様の記録媒体上にポリビニルアルコール等の 水溶性ポリマーからなる皮膜を形成した記録媒体が提案 されている。さらに、特開平6-199035号公報等 では、支持体上に擬ベーマイトからなるインク受容層を 設けた記録媒体が提案されている。これらの提案によれ 20 ば、高い光沢を有し、水性インクに対して高い吸収性を 有するインクジェット記録媒体が得られるものの、これ らの記録媒体に対し非水溶性インクで記録を行おうとし ても、記録媒体を形成している素材とインクに含まれる 溶剤あるいは着色剤との間に親和性がないため、記録媒 体中での着色剤の分布が不均一になって低い画像濃度し か得られなかったり、記録媒体の表面でインクがはじか れてムラが生じたり、着色剤がわずかな摩擦で容易に脱 落してしまうなど、濃度・精細性が高く、また保存性に 優れた記録画像を得ることは全く不可能であった。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、かかる非水溶性インクを用いたインクジェット記録に使用するための、光沢を有し、記録画像の濃度・精細性が高く、また着色剤の定着性が高いインクジェット記録媒体を提供することにある。また、本発明のもう一つの課題は、印字物の光沢、記録画像の精細性などの点で、極めて優れたインクジェット記録方法を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明の発明者らは、かかる課題を解決するためにさまざまな構成のインクジェット記録媒体について検討し、以下の構成を用いることにより、本発明の課題である、光沢を有し、記録画像の濃度・精細性が高く、また着色剤の定着性が高い非水溶性インク用インクジェット記録媒体を提供することを可能にした。

【0010】すなわち、支持体上に、溶剤吸収性を有する光沢発現層を設け、かつイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを含有せしめることによって、本発明の

課題である光沢を有し、記録画像の濃度・精細性が高く、着色剤の定着性が高い非水溶性インク用インクジェット記録媒体を提供することを可能にした。

【0011】本発明において、光沢発現層は、記録媒体 表面の平滑度を向上させ、光沢を発現せしめる効果を有 している。

【0012】また、イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーは、印字後インク中の溶媒によって一旦溶解して着色剤をその内部に捕捉し、次いで溶媒が乾燥して流動性を失って着色剤をその内部に固定することにより、記録媒体内部の着色剤分布を均一化することにより記録画像の濃度・精細性を向上させ、また着色剤の記録媒体への定着性を向上させる効果を有している。

【0013】本発明により、濃度や精細性が高い記録画像を得るためには、イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを、記録媒体の、より表面側の層、具体的には光沢発現層またはそれよりも表面側の層に含有せしめることが好ましい。該ポリマーが光沢発現層よりも支持体側の層のみに含有せしめられている場合、インク中の着色剤が深部まで浸透してしまい、光沢発現層またはそれよりも表面側の層に含有せしめられた場合と比較すると高い画像濃度は得られず、またさらに記録画像の輪郭が不鮮明になって記録画像の精細度が低下する。

【0014】また、本発明において、イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーが含まれる層が該ポリマー以外の成分をも含む場合に、より記録画像の濃度や精細性が高い非水溶性インク用インクジェット記録媒体を得るためには、該ポリマーは、それ以外の成分から既に形成されている層に、有効成分の50体積%以上、より好ましくは75体積%以上が該ポリマーまたはその前駆体である塗被組成物を塗工することにより含有せしめられることが好ましい。これは、該ポリマーを、記録媒体表面からの液体の浸透がもっとも速やかに行われる部分に集中的に存在させて、該ポリマーを含有せしめた効果をより好ましく発揮させることができるからである。

【0015】本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体におけるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを含む層の塗工量は、 $0.3\sim15\,\mathrm{g/m^2}$ とすることが好ましく、 $1\sim10\,\mathrm{g/m^2}$ とすることが特に好ましい。塗工量がこの範囲より少ない場合には着色剤の分布が不均一になって記録画像の精細性や濃度が低下し、該塗工量がこの範囲よりも多い場合には、インクの吸収速度が不十分になって、好ましくないムラが画像に生じるようになる。

【0016】本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体を使用してインクジェット記録を行うにあたり、とりわけ高い精細性が要求される場合には、支持体と光沢発現層の間に、インク吸収層を設けることが好ましい。該インク吸収層を設けることにより、記録媒体の溶剤吸収速度が向上し、記録媒体表面で印字ドットが移

動して記録画像にムラが生じることを防ぐことが可能に なるからである。

【0017】本発明の発明者らは、支持体上に、少なくとも溶剤吸収性を有する光沢発現層を有し、イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを含む記録媒体に、炭化水素系溶剤を分散媒とした着色粒子分散液を付与して画像を形成することによって、従来の記録方式では不可能であった精細性の高い記録画像を得ることが可能になることを見出した。インクジェット記録におけるインクが非水溶性溶剤からなることによって得られる利点については前記したとおりであるが、さらに着色剤を、染料ではなく、顔料などの着色粒子とすることによって、画像のにじみ等が生じず、より精細性の高い記録画像を得ることが可能になった。

[0018]

【発明の実施の形態】本発明におけるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーとは、室温下、イソパラフィン系炭化水素と任意の割合で混合して均一相を形成するものをいい、この条件に当てはまるさまざまのポリマーを用いることができる。一例をあげると、ポリブタジエン・ポリイソプレンなどのポリ(1,3-ジエン)、ポリアルキル(C4以上)ビニルエーテル、ポリアルキル(C4以上)(メタ)アクリレート、ポリアルキル(C6以上)(メタ)アクリルアミド、ポリオキシアルキレン(C4以上)、ポリジメチルシロキサン、石油樹脂(C5系、C9系)、ノボラック樹脂、グッタペルカなどのポリマー、およびこれらのポリマーを構成するモノマーから構成されるコポリマーを、本発明におけるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーとして使用することができる。30

【0019】これらのポリマーには、イソパラフィン系炭化水素に対する溶解性が失われない範囲で各種の変性を施しても良い。一例をあげると、低級アルキルビニルエーテル、低級アルキルカルボン酸ビニル、低級アルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート、低級アルキル(メタ)アクリルアミド、低級(ジ)アルキル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、2ー(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、2ー(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、2ー(メタ)アクリルアミド、スチレンなどのモノマーを、上記のポリマーを構成するモノマーと共重合することにより、本発明のイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを変性することができる。

【0020】本発明において用いるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを、イソパラフィン系炭化水素に40重量%濃度で溶解させたときの溶液粘度は、10mPa・s~100mPa・sであることが好ましく、20mPa・s~500mPa・sであることがよ50

6

り好ましい。該粘度が20mPa·s未満であると、該ポリマーが印字時インクの溶媒に溶解した際に流動してしまい、インクの定着性が不十分になる。また、該粘度が1000mPa·sを超えた場合、ポリマー内部への溶媒の浸透速度が遅く、そのために着色剤のポリマー内部への捕捉が遅くて着色剤の定着が不良になるなど本発明の効果が十分に発揮されない。

【0021】上記の粘度測定は、使用するインクに用いられているものと同一銘柄のイソパラフィン系炭化水素溶剤を用いて行うことが好ましいが、溶剤の相違による上記粘度の差異は通常小さいので他の銘柄で代用しても良い。また、上記の粘度測定を行う温度は、本記録媒体を使用するプリンターの印字部の温度とすることが好ましいが、この温度が不明であるときは室温でも構わない。また、印字時には、記録媒体内部に大きなせん断力はかからないので、上記の粘度測定は、しばらく静置した溶液について、可能な限りせん断力の小さい方法で行うことが好ましい。

【0022】本発明の非水溶性インク用インクジェット 記録媒体にイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマー を含有せしめる方法としては、適切な有機溶剤に溶解し て塗布する、微粒子の水分散液いわゆるラテックスとし て塗布する、前駆体としてのモノマーあるいはオリゴマ ーを塗布した後紫外線あるいは電子線などを照射して重 合するなど、さまざまな方法を用いることができる。

【0023】本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体に用いる、イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーとして、アルキル基の炭素数8以上のアルキル(メタ)アクリレートを構成単位として含むものを使用すると、記録画像の濃度・精細性を特に高くすることが可能であることから好ましく使用される。これは、イソパラフィン系炭化水素との親和性が高い高級アルキル基が、適度な極性を有するエステル結合を介してポリマー主鎖に連結された構造が、着色剤を特に効率的に捕捉するためと推定されるが、作用機構の詳細については明らかでない。

【0024】また、本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体に用いるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーとしては、イソボルニル(メタ)アクリレートを構成単位として含むものが、インクの着色剤として顔料を用いる場合に、その記録媒体への定着性を向上させることが、得られる画像の精細性を低下させることなく可能であることから特に好ましく使用される。これは、インク溶剤との親和性が高く、かつ剛直な置換基を有する構造が、インクの捕捉作用を有しかつガラス転移温度が高いために一旦捕捉した顔料を強固に固定するためと推定されるが、作用機構の詳細については明らかでない。

【0025】これらの構造は、例えば、ポリプタジエン、ポリイソプレンなどのポリマーと比較して、構造内

に不飽和結合を持たないために、記録媒体の保存中に空気中の酸素によって酸化されて極性基が生成し、イソパラフィン系溶剤への溶解性が低下して、本発明の効果が発揮され難くなるという現象を起こしにくい利点もある。

【0026】本発明のインクジェット記録媒体の溶剤吸収性を有する光沢発現層は、通常、各種のコロイド粒子から形成され、コロイド粒子間に存在する空隙によって溶剤吸収性が発現される。

【0027】光沢発現層を形成するコロイド粒子としては、さまざまなものを用いることができる。その一例としては、擬ベーマイト、ベーマイトなどのアルミナ(水和物)、シリカ、チタニアなどからなる無機コロイド粒子があげられ、この中でも、アルミナおよびシリカからなるコロイド粒子は、コロイド粒子間の結合力が強くて機械的強度の高い光沢発現層が得られることから特に好ましく使用される。

【0028】このようなコロイド粒子より本発明の光沢発現層を形成する方法としては、さまざまな方法を用いることができる。例えば、アルミナゾル、シリカゾルなどのコロイド粒子分散液を、単独または適切なバインダーと混合した塗被組成物を、支持体上に塗工したのち、単に乾燥せしめる方法によって、本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体の光沢発現層を形成せしめることが可能である。

【0029】また、上記のような光沢発現層の塗被組成物を塗工した後、該塗被組成物が湿潤状態にある間に、もしくは一旦乾燥後再湿潤してから鏡面ロールに圧接し、鏡面ロール表面の形状を光沢発現層に転写する、いわゆるキャスト法によっても、本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体の光沢発現層を形成せしめることが可能である。

【0030】イソパラフィン系溶剤に可溶なポリマー は、分子間力が小さいためガラス転移温度が低いものが 多く、このようなポリマーが記録媒体の表面近くに含有 される場合、その表面には好ましくない粘着感が生じや すい。しかし、キャスト法によって形成された光沢発現 層を用いることにより、これらのポリマーを含有せしめ ても粘着性が発生し難くなり、粘着防止層を設けるなど の記録画像の精細性に悪影響を与える可能性のある対策 40 を別途施す必要がなくなるので好ましい。これは、本法 によって形成された光沢発現層には、亀裂状細孔が多数 内在されており、その内部にイソパラフィン系炭化水素 に可溶なポリマーが浸透するためと推定される。該亀裂 状細孔の走査型電子顕微鏡により観察される幅方向の大 きさが50nm~5μmの範囲である場合に、光沢があ り、かつガラス転移温度の低いポリマーを用いても粘着 性が発生しがたい記録媒体を得ることができる。

【0031】本発明の非水溶性インク用インクジェット 記録媒体のインク吸収層は、さまざまな材料から形成せ 50 8

しめることができる。とりわけ多孔質顔料は、インクの 吸収容量が大きく、また支持体の表面を隠蔽して高い白 色度が得られることから好ましく使用される。

【0032】このような多孔質顔料の例としては、シリカ、チタニア、アルミナなどからなる多孔質顔料があげられ、この中でも、シリカおよびアルミナからなる多孔質顔料は、インク中に含まれる溶剤の吸収容量が高く、白色度も高いことから特に好ましく使用される。

【0033】インク吸収層がこれらの多孔質顔料から形成される場合、インク吸収性の観点から、該多孔質顔料を水中に分散した場合のコールターカウンター法による平均粒径は $0.3\mu m \sim 15\mu m$ であることが好ましく、 $0.5\mu m \sim 10\mu m$ であることがより好ましい。該平均粒径をこの範囲とすることによって、多孔質顔料粒子内部の細孔のみならず、多孔質顔料粒子間の間隙にインクを吸収させることで、インク吸収層を設けた効果がより好ましく発揮される。これらの多孔質顔料は、単独で、または適切なバインダーと混合して塗工される。

【0034】本発明における非水溶性インク用インクジェット記録媒体の支持体としてはさまざまなものを用いることができる。一例をあげると、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどの各種プラスチックフィルム、アルミニウム箔、すず箔などの各種金属箔、紙、布、不織布などの繊維質材料などを、本発明のインクジェット記録媒体の支持体として用いることができ

【0035】また、ポリエチレン被覆紙、ポリエチレン テレフタレート上にアルミニウムを蒸着したフィルムな どの金属蒸着プラスチックフィルムなどの、異種材料を 積層したシートも本発明の非水溶性インク用インクジェ ット記録媒体の支持体として用いることができる。

【0036】これらの支持体のうちでも、紙は、これ上に設けられた塗工層の、耐引っかき性などの機械的強度が印字後に低下する問題が発生し難いために、特に好ましく用いられる。これは、紙自身が溶剤に対する吸収性を有するために、塗工層に溶剤が長期間残存して塗工層の機械的強度を低下させることがないためであると推定される。

【0037】本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体には、必要に応じて、光沢発現層、インク吸収層、イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーからなる層以外の層、例えばインク吸収層と支持体の接着性を向上させるためのアンカーコート層、表面のブロッキングを抑制するための耐ブロッキング層などを設けてもよい。また、プリンター内における搬送性の向上、印字後に発生するカールの抑制などの目的で、バックコート層を設けることも可能である。

[0038]

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明するが、本発 明はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例 中、特に断らない限り、部、%はそれぞれ重量部、重量 %を表すものとする。

【0039】合成例1

かくはん装置を備えた4つ口フラスコに、モノマーとし てメタクリル酸ステアリル(三菱ガス化学製SMA)10 0部、溶媒としてキシレン100部を仕込み、窒素を通 じながら水浴中で70℃まで加熱した。ここに、重合開 始剤として2、2′-アゾビス(2-メチルブチロニト リル)(和光純薬製V-59)5部を添加し、70℃に4 時間維持した。この後90℃まで加温し、この温度に2 時間維持して合成例1のポリマー溶液を得た。このポリ マー溶液をガラス板上に薄く広げて、80℃で乾燥させ た後に、この乾燥皮膜をはがして4倍重量のイソパラフ ィン系炭化水素溶剤(エクソン化学製アイソパーG)中で* 10

*かくはんしたところ溶解した。また、このポリマー溶液 を、ロータリーエバポレーターを用いていったん乾固さ せた後、アイソパーGに溶解して40%濃度に調整し、 25℃で1時間静置した後、粘度をブルックフィールド 型粘度計(東京計器BL型、No. 1ローター、毎分1 2回転)で測定したところ、50mPa・sであった。 【0040】合成例2~5、比較合成例1~3 モノマーとして、メタクリル酸ステアリル100部の代 わりに、表1に示すような各種のモノマーを用いた以外 は、合成例1と同様にして、合成例2~5、比較合成例 1~3のポリマー溶液を得た。また、各ポリマー溶液に ついて、合成例1と同一の操作で、アイソパーGに対す る溶解性および40%アイソパーG溶液の粘度を測定し た。

[0041]【表1】

合成例	モノマー	溶解性	溶液粘 度
合成例1	メタクリル酸ステアリル100部	溶解	50
合成例2	メタクリル酸ラウリル 100部	溶解	50
合成例3	メタクリル酸2-エチルヘキシル10 O部	溶解	70
合成例4	メタクリル酸イソボルニル100部	溶解	240
合成例5	メタクリル酸ラウリル50部+メタクリ ル酸イソポルニル50部	溶解	130
比較合成例1	メタクリル酸エチル100部	不溶	
比較合成例2	スチレン100部	不溶	
比較合成例3	酢酸ビニル100部	不溶	

モノマーの入手先

メタクリル酸ラウリル:三菱ガス化学製GE-410 メタクリル酸2-エチルヘキシル:三菱ガス化学製EHMA メタクリル酸イソボルニル:共栄社化学製ライトエステルIB-X メタクリル酸エチル:三菱ガス化学製EMA スチレン:三菱化学製 酢酸ビニル:信越酢酸ビニル製

【0042】合成例6

かくはん装置を備えた4つロフラスコに、モノマーとし てメタクリル酸ラウリル50部およびメタクリル酸イソ ボルニル50部、溶媒としてキシレン100部を仕込 み、窒素を通じながら水浴中で70℃まで加熱した。こ こに、重合開始剤として2,2′ーアゾビス(2-メチ ルブチロニトリル) 0. 1部を添加し、4時間毎にさら に0. 1部ずつを追加して20時間70℃に維持した。 この後90℃まで加温し、この温度に2時間維持して合 成例6のポリマー溶液を得た。このポリマー溶液につい て、合成例1と同一の操作で、アイソパーGに対する溶 解性を調べたところ溶解し、40%アイソパーG溶液の 粘度を測定したところ1200mPa・sであった。

【0043】合成例7

かくはん装置を備えた4つ口フラスコに、溶媒としてキ シレン100部を仕込み、窒素を通じながら水浴中で7 0 ℃まで加熱した。ここに、重合開始剤として2, 2- アゾビス(2-メチルブチロニトリル)5部を添加し、 4時間かけてメタクリル酸ラウリル50部+メタクリル 酸イソボルニル50部の混合物を滴下し、滴下終了後さ らに70℃に4時間維持した。この後90℃まで加温 し、この温度に2時間維持して合成例7のポリマー溶液 を得た。このポリマー溶液について、合成例1と同一の 操作で、アイソパーGに対する溶解性を調べたところ溶 解し、40%アイソパーG溶液の粘度を測定したところ 15mPa・sであった。

【0044】合成例8

50 かくはん装置を備えた4つロフラスコに、モノマーとし

てメタクリル酸ステアリル100部、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム5部、pH調節剤として炭酸水素ナトリウム1部、分散媒として水295部を仕込み、窒素を通じながら水浴中で70℃まで加熱した。ここに、重合開始剤としてペルオキソニ硫酸カリウム1部を添加し、70℃に4時間維持して合成例8の白色ラテックス液を得た。このラテックス液をガラス板上に薄く広げて、80℃で乾燥させた後に、この乾燥皮膜をはがして4倍重量のアイソパーG中でかくはんしたところ溶解した。

12

*【0045】合成例9~11、比較合成例4~5 モノマーとして、メタクリル酸ステアリル100部の代 わりに、表2に示すような各種のモノマーを用いた以外 は、合成例15と同様にして、合成例9~11、比較合 成例4~5の白色ラテックス液を得た。また、各ラテッ クス液をガラス板上に薄く広げて、80℃で乾燥させた 後に、これらの乾燥皮膜をはがし、4倍重量のアイソパ ーG中でかくはんして、溶解性を調べた。

[0046]

*10 【表2】

合成例	モノマー	溶解性
合成例8	メタクリル酸ステアリル100部	溶解
合成例9	メタクリル酸ラウリル100部	溶解
合成例10	メタクリル酸 2 -エチルヘキシル 1 0 0 部	溶解
合成例11	メタクリル酸ラウリル50部+メタクリ ル酸イソポルニル50部	溶解
比較合成例4	メタクリル酸エチル100部	不溶
比較合成例5	スチレン100部	不溶

【0047】作製例1

アルミナ水和物(擬ベーマイト)ゾル(触媒化学製AS-3)を、入口温度200℃、出口温度80℃のスプレードライヤーを用いて乾燥させ、擬ベーマイト粉末を得た。水80部中に、この擬ベーマイト粉末20部を投入し、ホモジナイザーを用いて分散した。この分散液に、ポリビニルアルコール(重合度約2400, けん化度98~99%;クラレ製クラレポバールPVA-124)の10%水溶液30部を添加して塗液を調製した。この塗液を、厚さ100 μ mの白色ポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人製ULY-100)上に、ワイヤーバーを用い乾燥後の塗工量が35g/ π 2となるように塗布し、100 π 0の対流乾燥器で、塗液の流動性がなくなるまで予備乾燥した後、120 π 0の熱風乾燥器で乾燥して作製例1のインクジェット記録媒体を作製した。

【0048】作製例2

【0049】 <インク吸収層の塗布>水580部をかくはんしながら、シリカゾル(固形分20%; 日産化学工業製スノーテックス-O)150部、合成非晶質シリカ(水沢化学工業製ミズカシルP78F)100部、蛍光増白剤(固形分50%; 日本曹達製ケイコールBBL)2

部、ポリビニルアルコール(重合度約1700, けん化度98~99%; クラレ製クラレポバールPVA-117)の10%水溶液250部、ジメチルアミン-エピクロロヒドリン縮合物(固形分50%; 四日市合成製カチオマスターPD-10)50部を順次配合し、塗液を調製した。上で作製した支持体に、この塗液をワイヤーバーを用いて乾燥後の塗工量が10g/m²となるように塗布し、120℃の熱風式乾燥器で乾燥して、作製例2のインクジェット記録媒体を作製した。

【0050】作製例3

水285.5部をかくはんしながら、シリカゾル(粒子径40~60nm、固形分40%;日産化学工業製スノーテックスXL)250部、スチレンーブタジエン系ラテックス(固形分48%;日本合成ゴム製JSR-0691)62.5部、オレイン酸カリウム2部を順次配合し、塗液を調製した。作製例2のインクジェット記録媒体に、上記の塗液を、ワイヤーバーを用いて乾燥後の塗工量が3 g/m^2 となるように塗布し、表面温度 90° の鏡面ロールに圧接して乾燥し、作製例3のインクジェット記録媒体を作製した。なお、この記録媒体の表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、幅方向の大きさ $100nm~2.5\mu$ m程度の亀裂状細孔を内在していた。

【0051】作製例4

作製例1の塗液100部に、5%ホウ酸水溶液1部を添加して塗液を調製した。この塗液を50 $^{\circ}$ に加温し、作製例2のインクジェット記録媒体上に、ワイヤーバーを用いて湿潤塗工量として200 g/m^2 となるように塗布し、直ちに0 $^{\circ}$ の冷風を吹き付けてゲル化させ、次い

で100℃の対流型乾燥器で予備乾燥した後、120℃ の熱風式乾燥器で乾燥して、作製例4のインクジェット 記録媒体を作製した。

【0052】比較例1~4

作製例1~4のインクジェット記録媒体をそのまま用いた。

【0053】実施例1

合成例1で調製したポリマー溶液10部を、アイソパー G30部で希釈して塗液を調製した。この塗液を、作製* 14* 例3で作製したインクジェット記録媒体に、ワイヤーバ

ーを用いて乾燥後の塗工量が 5 g/m^2 となるように塗布し、実施例1 oインクジェット記録媒体を作製した。 【0 o 5 4】実施例2 o 1 6、比較例5 o 8 表 $3 \text{ に示す基材、ポリマー、塗工量の組み合わせにより、実施例<math>1 \text{ と同様にして実施例}2 \text{ o} 1 \text{ 6}$ 、比較例5 o 8 oインクジェット記録媒体を作製した。

[0055]

【表3】

	35.1.1		Life our buil
	<u> </u>	ポリマー	<u> </u>
実施例1	作製例3	合成例1	5g/m²
実施例2	11	合成例2	//
実施例3	"	合成例3	//
実施例4	//	合成例4	//
実施例5	11	合成例5	11
実施例6	作製例1	合成例3	5g/m²
実施例7	//	合成例5	//
実施例8	作製例3	合成例5	0.5g/m²
実施例9	//	//	10g/m²
実施例10	//	//	0.2g/m²
実施例11	11	11	25g/m²
<u>実施例12</u>	作製例4	合成例5	5g/m²
実施例13	作製例3	合成例6	5g/m²
実施例14	//	合成例7	//
実施例15	作製例3	ポリブタジエン*1	5g/m²
実施例16	//	石油樹脂*2	//
比較例5	作製例2	合成例5	5g/ m²
比較例6	作製例3	比較合成例1	5g/m²
上較例7	11	比較合成例2	//
上較例8	11	比較合成例3	//

*1:日本ゼオン製

*2:東ソー製ペトコール

【0056】実施例17

合成例8で調製したラテックス液10部を、水15部で 希釈して塗液を調製した。この塗液を、作製例3で作製 したインクジェット記録媒体に、ワイヤーバーを用いて 乾燥後の塗工量が5g/m²となるように塗布し、実施 例17のインクジェット記録媒体を作製した。

【0057】実施例18~23、比較例9~10 表4に示す基材とポリマーの組み合わせにより、実施例 17と同様にして実施例18~23、比較例9~10の 40 インクジェット記録媒体を作製した。

[0058]

【表4】

	基材	ポリマー
実施例17	作製例3	合成例8
実施例18	11	合成例9
実施例19	11	合成例10
実施例20	11	合成例11
実施例21	作製例1	合成例10
実施例22	//	合成例11
実施例23	作製例4	合成例11
比較例9	作製例3	比較合成例4
比較例10	//	比較合成例5

【0059】実施例24、25

スチレン-ブタジエン系ラテックスの代わりに、固形分として同重量の合成例8、10のラテックスをそれぞれ使用した以外は作製例3と同様にして実施例24、25のインクジェット記録媒体を作製した。

【0060】比較例11

実施例17の塗液の代わりに、ポリビニルアルコール (重合度約1700, けん化度98~99%; クラレ製 クラレポバールPVA-117)の10%水溶液を塗液 50 とした以外は、実施例17と同様にして、比較例11の

インクジェット記録媒体を得た。

【0061】インク調製例A

アイソパーG 7 0 部に、安息香酸ブチル15部、ポリオキシエチレンラウリルアミン(オキシエチレン付加数7;日本乳化剤製Newcol407)5部を加え、かくはん混合した。ここに油溶性黒色染料C. I. Solvent Blackl0部を加え、十分にかくはん溶解して、炭化水素系溶剤中に油溶性染料が溶解したインク調製例Aのインクを調製した。

【0062】インク調製例B

テレピン油誘導体樹脂(ヤスハラケミカル製YSポリスターT80)16部を100℃に加熱し、ここに黒色顔料(C. I. Pigment Black7)8部を加え、3本ロールミルを用いてじゅうぶんに混練した。ついで、この混練物を室温まで冷却し、ジェットミルで粉砕して表面処理顔料を得た。アイソパーG74部に分散剤(日本サーファクタント製ニッコールTO-106)2部を溶解し、ここに上記の表面処理顔料を加え、ボールミルによりじゅうぶんに分散して、炭化水素系溶剤中に着色粒子が分散したインク調製例Bのインクを調製した。

【0063】評価

各項目の評価方法は以下に、評価結果は表5に示す。 <光沢>各インクジェット記録媒体の75度表面鏡面光 沢度を、光沢度計(村上色彩技術研究所製GM-26D) により測定した。(数値が大きい方が光沢が強い)

【0064】<濃度>各インクジェット記録媒体に過剰量の調製例Aのインクを滴下し、液膜厚が10μmとなるワイヤーバーを用いてインク滴を直ちに展開し、室温中で1時間放置して乾燥させた。その後、展開部の中心 30付近の光学濃度を光学濃度計(マクベス製RD-919)で測定した。(数値が大きいほど濃度が高い)

【0065】 <精細性>各インクジェット記録媒体を水平に保ち、内径0.15mmの針を備えた内容量 1μ Lのマイクロシリンジ(ハミルトン製7101)を用いてインク調製例Aのインク1滴を滴下して、室温中で1時間

16

放置して乾燥させた。インク滴下部の表面を、顕微鏡 (100倍)で観察した画像を、LUZEX5000型画 像解析装置(ニレコ製)で解析処理し、下記数式1で計算 される形状係数を求めた。この形状係数が小さい(100に近い)値であるほど真円性が高いことを意味しており、プリンターで印字した際にボケや抜けのない高精細の画像が得られる。

【0066】<インク吸収速度>各インクジェット記録 媒体を60°に傾け、上記と同じマイクロシリンジを用 いてインク調製例Aのインク1滴を滴下した。インク滴 下部の傾斜方向の最大径および水平方向の最大径を測定 し、下記数式2で示される最大径比を求めた。この値が 小さい(1に近い)ほど、インクが記録媒体表面に接触し てから吸収されるまでの間に記録媒体表面を流下しなか ったこと、すなわちインクの吸収が速かったことを意味 しており、プリンターで印字した際にムラのない画像が 得られる。

【0067】<定着性>濃度測定に用いたインク展開部の表面を人差し指で片方向に1回こすり、着色剤が元々の展開部の周囲に拡がらなかったもの(定着性良好)を○、着色剤が拡がったが元々の展開部の濃度に明らかな変化がなかったものものを△、元々の展開部の濃度が低下したもの(定着性不良)を×とした。

【0068】 <粘着感>上の定着性評価の際、指先に粘着感が感じられなかったものを○、粘着感が感じられたものを×とした。

[0069]

【数1】 (数式1)

形状係数= $(1 \times 1)^2/(4 \pi \times 1 \times 1)^2$ 下部の面積)×100

[0070]

【数2】(数式2)

最大径比=傾斜方向の最大径/水平方向の最大径

[0071]

【表5】

17 18 000000000000 0000×O 0:0|0:0|0|×:0|0|0:0| ~ <u>~ ~</u> 81 82 81 81 re e e ere 5g/m 259/m 19/m 109/m 59/m 59/m , ²2, ²3, <u>2</u> 1 1 1 1 1 40.40.40.40.40.40.40.K0 作製例3 作製例3 作製例3 作製例3 作製例4 作製例4 作製例4

【0072】実施例26~38

実施例1~7、15~20と同一の記録媒体に、インク 調製例Aの代わりにインク調製例Bを用いた以外は上記 と同様にして、精細性および定着性の評価を行った。評 価結果は表6に示す。

[0073]

【表 6 】

黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑黑	笑施例18 笑施例19	東海後20 東海後21 東海後22 東海例22	光 比較 比較 比較 化 大 大 大 大 大 大 大 大 大 大 大 大 大	比較例7 比較例8 比較例9 比較例10	:
実施例26~38		実施例	記録媒体	形状係数	定着性
7、15~20と同一の記録媒体に、インク		実施例26	実施例1と同じ	100	Δ
代わりにインク調製例Bを用いた以外は上記		実施例27	実施例2と同じ	110	Δ
て、精細性および定着性の評価を行った。 評		実施例28	実施例3と同じ	100	Δ
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		実施例29	実施例4と同じ	120	0
らに示す。		実施例30	実施例5と同じ	100	0
	40	実施例31	実施例6と同じ	100	Δ
		実施例32	実施例7と同じ	100	0
		実施例33	実施例15と同じ	120	Δ
		実施例34	実施例16と同じ	130	Δ
		実施例35	実施例17と同じ	110	Δ
			実施例18と同じ	110	Δ
		┃実施例37┃	実施例19と同じ	100	Δ
		実施例38	実施例20と同じ	110	0

[0074]

【発明の効果】本発明の構成、すなわち、支持体上に塗 工層を設けた非水溶性インク用インクジェット記録媒体 50 において、溶剤吸収性を有する光沢発現層を設け、イソ

パラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを含有せしめることによって、表面光沢、非水溶性インクを使用するインクジェット記録に用いた場合の高い記録画像の精細性、着色剤の定着性を併せ持つ非水溶性インク用インク まかであるように、支持体上に塗工層を設けた非水溶性インク用インクジェット記録媒体において、溶剤化を有する光沢発現層を設け、イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを含有せしめることによって、表面の光沢感、イソパラフィン系炭化水素を溶媒とした場合の光沢感、イソパラフィン系炭化水素を溶媒とした場合の光沢感、イソパラフィンが表を溶媒とした場合の光沢感、イソパラフィングジェット記録に使用した場合の高い記録画像の精細性、着色剤の定着性を併せ持つ非水溶性インク用イングジェット記録媒体を提供することが可能になった。

【0075】本発明において、イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを、それが含まれる塗工層の他の構成成分よりも後に塗工することによって、本発明の効果をより好ましく発揮することが可能になった。すなわち、実施例1、17と実施例24、実施例3、19と実 20 施例25を比較すれば明らかであるように、イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを、それが含まれる塗工層の他の構成成分よりも後に塗工することによって、本発明の効果をより好ましく発揮する、すなわち記録画像の濃度や精細性がより高い非水溶性インク用インクジェット記録媒体を得ることが可能になった。

【0076】本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体におけるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを含む層の塗工量を、 $0.3\sim15\,g/m^2$ とすることによって、精細性が良好でかつムラの少ない記録 30 画像が得られる非水溶性インク用インクジェット記録媒体を提供することが可能になった。すなわち、実施例 5.8.9と実施例 1.1 を比較すれば明らかであるように、イソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを含む層の塗工量を、 $0.3\sim15\,g/m^2$ とすることによって、記録画像の精細性が良好でかつムラの少ない非水溶性インク用インクジェット記録媒体を提供することが可能になった。

【0077】本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体の支持体と光沢発現層の間に、インク吸収層を設けることによって、記録画像のムラが少ない非水溶性インク用インクジェット記録媒体を提供することが可能になった。すなわち、実施例7と実施例12、実施例22と実施例23を比較すれば明らかであるように、本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体の支持体と光沢発現層の間に、インク吸収層を設けることによって、記録画像のムラが少ない非水溶性インク用インクジェット記録媒体を提供することが可能になった。

【0078】本発明の非水溶性インク用インクジェット 記録媒体のインク吸収性を有する光沢発現層が、キャス 50 20

ト法により形成されていることにより、本発明におけるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーとして、ガラス転移温度の低いものを用いても、表面に粘着感のない本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体を提供することが可能になった。すなわち、実施例3と実施例6、実施例19と実施例21を比較すれば明らかであるように、本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体のインク吸収性を有する光沢発現層がキャスト法により形成されていることにより、本発明におけるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーとして、ガラス転移温度の低いものを用いても、表面に粘着感のない本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体を提供することが可能になった。

【0079】本発明において用いるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを、イソパラフィン系炭化水素に40重量%濃度で溶解させたときの溶液粘度が20mPa・sであるものとすることにより、着色剤の定着性に特に優れた非水溶性インク用インクジェット記録媒体を得ることができた。すなわち、実施例1~5と実施例13、14とりわけ実施例5と実施例13、14とを比較すれば明らかであるように、本発明において用いるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを、イソパラフィン系炭化水素に40重量%濃度で溶解させたときの溶液粘度が20mPa・s~100mPa・sであるものとすることにより、着色剤の定着性に特に優れた非水溶性インク用インクジェット記録媒体を得ることができた。

【0080】本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体におけるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーとして、アルキル基の炭素数8以上のアルキル(メタ)アクリレートを構成単位とするものを用いることによって、記録画像の精細性がさらに高い非水溶性インク用インクジェット記録媒体を提供することが可能になった。すなわち、実施例1~3、5と実施例4、15、16、実施例26~28、30と実施例29、33、34を比較すれば明らかであるように、本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体におけるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーとして、アルキル基の炭素数8以上のアルキル(メタ)アクリレートを構成単位とするものを用いることによって、記録画像の精細性がさらに高い非水溶性インク用インクジェット記録媒体を提供することが可能になった。

【0081】本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体におけるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーとして、イソボルニル(メタ)アクリレートを構成単位とするものを用いることによって、インクの着色剤として顔料を用いた場合に、その記録媒体への定着性をさらに向上させることが可能になった。すなわち、実施例29、30と実施例26~28、33、34、実施例32と実施例31、実施例38と実施例35~37とを

比較すれば明らかであるように、本発明の非水溶性インク用インクジェット記録媒体におけるイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーとして、イソボルニル(メタ)アクリレートを構成単位とするものを用いることによって、インクの着色剤として顔料を用いた場合に、その記録媒体への定着性をさらに向上させることが可能になった。

【0082】本発明の方法、すなわち、支持体上に光沢 分散媒とした着色粒子分散液を付与して画像を発現層とイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを 方法によって、従来の記録方式では不可能であるむ層を有する記録媒体に、炭化水素系溶剤を分散媒と 10 性の高い記録画像を得ることが可能になった。した着色粒子分散液を付与して画像を形成する方法によ

22

って、従来の記録方式では不可能であった精細性の高い記録画像を得ることが可能になった。すなわち、実施例26~38と実施例1~25および比較例1~11、とりわけ実施例26~32と実施例1~7、実施例33~38と実施例15~20を比較すれば明らかであるように、光沢発現層とイソパラフィン系炭化水素に可溶なポリマーを含む層を有する記録媒体に、炭化水素系溶剤を分散媒とした着色粒子分散液を付与して画像を形成する方法によって、従来の記録方式では不可能であった精細性の高い記録画像を得ることが可能になった。